

В.И. Стариков, С.Н. Михайленко

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДЯЩИХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЭНЕРГИЙ РАДИКАЛА CH_2

Проведено качественное исследование зависимости вращательной энергии нежестких молекул типа H_2X от квантового числа K , характеризующего проекцию оператора углового момента на ось Z — ось линейризации молекулы. Для молекулы CH_2 , с использованием производящих функций для эффективного вращательного гамильтониана, проведена обработка частот вращательных и колебательно-вращательных переходов. Восстановлены вращательные энергии колебательных состояний (000) и (010).

Введение

Метилловый радикал CH_2 является одним из простейших свободных радикалов, играющих важную роль в спектроскопии и химии молекул [1–6]. Можно указать на присутствие этой молекулы в верхних слоях атмосферы, хвостах комет и межзвездном пространстве. Со спектроскопической точки зрения интерес к CH_2 вызван тем, что это одна из простейших нейтральных молекул с триплетным основным электронным состоянием. Помимо этого в молекуле CH_2 , так же как и в других легких молекулах (H_2O , NH_2 , ...), имеется изгибное колебание большой амплитуды. Однако в отличие от этих молекул эффекты нежесткости, вызванные этим колебанием, в CH_2 значительно сильнее и обусловлены тем, что равновесная конфигурация молекулы близка к линейной. Согласно оценкам [6] барьер h к линейной конфигурации молекулы равен приблизительно 1900 см^{-1} . Для молекулы H_2O $h \approx 10055 - 10900 \text{ см}^{-1}$ [7].

Одним из проявлений эффектов нежесткости в CH_2 является расходимость эффективного вращательного гамильтониана (в уотсоновской форме)

$$\mathbf{H}_W = \sum_{ij} a_{ij} \mathbf{N}^{2i} \mathbf{N}_z^{2j} + \sum_{ij} b_{ij} \mathbf{N}^{2i} \{ \mathbf{N}_z^{2j}, \mathbf{N}_x^2 - \mathbf{N}_y^2 \}, \quad (1)$$

($\mathbf{N}_x, \mathbf{N}_y, \mathbf{N}_z$ — компоненты оператора вращательного углового момента \mathbf{N} относительно молекулярной системы осей в I_r представлении), используемого для обработки экспериментальных данных. О расходимости (1) свидетельствует большое число постоянных центробежного искажения в \mathbf{H}_W . Так, в [1] было использовано 11 постоянных для обработки 14 вращательных переходов. В [5] часть параметров ряда (1) фиксировалась к значениям, полученным из обработки уровней энергии, предварительно вычисленных из силового поля молекулы.

В литературе (см., например, [3, 6]) предложены методы корректного учета колебательно-вращательного взаимодействия, позволяющие восстановить из силового поля уровни энергии молекулы. Однако точность восстановления экспериментальных данных в этих методах ниже, чем в методе, использующем гамильтониан H_W , несмотря на его расходимость.

В настоящей статье рассматриваются следующие вопросы. Во-первых, проводится качественный анализ зависимости вращательной энергии трехатомной молекулы H_2X от вращательного квантового числа K . Во-вторых, для вращательного гамильтониана H_r молекулы CH_2 строятся производящие функции, с которыми проводится обработка частот вращательных и колебательно-вращательных переходов. И наконец, в-третьих, по полученным из обработки частот параметрам вращательного гамильтониана H_r рассчитываются вращательные уровни энергии основного и (010) колебательных состояний этой молекулы.

1. Качественный анализ K -зависимости вращательной энергии молекул типа H^2X

Во вращательном гамильтониане H_W особенно длинными являются подпоследовательности, содержащие степени оператора J_z^2 (Z — ось линейризации молекулы). Относительно этой оси обратный тензор инерции $\mathbf{A}(\rho)$ испытывает сильное изменение в процессе колебания большой амплитуды. Координата $\rho = \pi - \gamma$ описывает колебание большой амплитуды, где γ — угол НХН в опорной конфигурации молекулы [7]. Диагональная часть гамильтониана (1) в базисе волновых функций $|J, K\rangle$ принимает вид ($\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S}$, здесь рассматривается случай с $\mathbf{S} = 0$)

$$h^J(K) = \sum_i a_i(J) K^{2i} = \langle J, K | \mathbf{H}_W^{\text{diag}} | J, K \rangle, \quad (2)$$

с J -зависящими параметрами a_i :

$$a_i(J) = a_{0i} + a_{1i} J(J+1) + a_{2i} [J(J+1)]^2 + \dots \quad (3)$$

Подпоследовательности типа (3) сходятся достаточно быстро, поэтому в дальнейшем обсуждается сходимость ряда (2) по квантовому числу K , считая J фиксированным (индекс J далее опускается). Функцию $h(K)$ (для которой коэффициенты тейлоровского разложения совпадают с параметрами (3)) в первом приближении можно восстановить из численного интегрирования уравнения Шредингера

$$\left\{ -\mu \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + V_0(\rho) + A(\rho) K^2 \right\} \psi = h(K) \psi \quad (4)$$

с заданной потенциальной функцией $V_0(\rho)$ и функцией $A(\rho)$.

Для трехатомных молекул типа H_2X

$$A(\rho) = a/\sin^2(\rho/2); \quad a = h/8\pi^2 c(1 + \delta)/(2m_H r_0^2);$$

$$\delta = 2m_H/m_X. \quad (5)$$

m_H и m_X — массы атомов H и X соответственно, а r_0 — расстояние между этими атомами в опорной конфигурации молекулы. Нас интересует возможный аналитический вид функции $h(K)$, поэтому от уравнения (4) перейдем к оценке энергии молекулы, следуя работе [8], из соотношения

$$h(K) = N/2L^2 \mu + V_0(L) + A(L) K^2. \quad (6)$$

В (6) $N = (n+1/2)^2$, n — колебательное квантовое число, а L — характерная длина области изменения ρ , которая находится из условия $\partial h/\partial L = 0$. Для случая гармонического осциллятора $V_0(\rho) = \omega^2/2\mu (\rho - \rho_e)^2$ и уравнение (6) совместно с условием $\partial h/\partial L = 0$ запишутся в виде (ρ_e — равновесное значение угла ρ)

$$h(K) = N/2L^2 \mu + \omega^2 L^2/2\mu + aK^2/\sin^2((L + \rho_e)/2), \quad (7)$$

$$\partial h/\partial L = 0 = -N/L^3 \mu + \omega^2 L/\mu - \frac{aK^2 \sin(L + \rho_e)}{2\sin^4((L + \rho_e)/2)}. \quad (7a)$$

Зависимость от n так же, как и в [8], выбрана из соображений, чтобы при $K = 0$ получилось точное решение для гармонического осциллятора $h(K = 0) = \omega(n+1/2)$.

Сложная зависимость обратного тензора инерции $A(\rho)$ не позволяет найти точное решение для L из уравнения (7 а) в общем виде и сделать оценку для $h(K)$. Рассмотрим три группы молекул с характерным значением ρ_e .

А. Группа квазилинейных молекул с $\rho_e \approx 0$. Разлагая в (7)–(7 а) последние слагаемые в ряд по величине $\rho_e / L \ll 1$ с учетом первых членов разложения (в нулевом приближении) находим

$$L_0 = (N + 8 aK^2/\mu)\mu^2/\omega^2, \quad h_0(K) = h(K, L_0) = \omega \sqrt{(n + 1/2)^2 + 8 aK^2/\mu}. \quad (8)$$

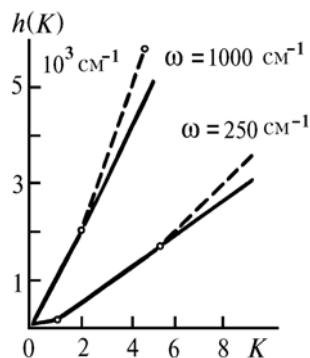


Рис. 1. Вычисленные из (8) (сплошные линии) и (7) (штриховые) зависимости вращательной энергии квазилинейной трехатомной молекулы типа H_2X (с $\rho_e = 0,05$ рад) от квантового числа K (для гипотетического уровня $J = 0$)

Для трехатомных молекул типа H_2X $\mu = B_p(\rho_e) \approx 4a$, причем $a \approx 10 \text{ см}^{-1}$ при $r_0 \approx 1 \text{ \AA}$. На рис. 1 представлены вычисленные из (8) зависимости $h_0(K)$ (относительно уровня $h(K=0)$) для данных a и μ и двух значений $\omega = 250 \text{ см}^{-1}$ и 1000 см^{-1} и $\rho_e = 0,05 \text{ рад}$ ($n = 0$). Штриховые линии на рисунке показывают зависимость $h(K)$, полученную путем численного решения (7) для тех же значений ω и ρ_e . Хорошо видно, что функции $h_0(K)$ дают линейную зависимость от K уже при малых значениях K , т.к. для них справедливо соотношение $8aK^2/\mu \gg N^2$, что переводит (8) в соотношение $h_0(K) = \theta|K|$, в котором θ — константа. Кружочки на рис. 1 разделяют отдельные участки, на которых функции $h(K)$ дают приближенно линейную зависимость от K .

Таким образом, функции $h(K)$ имеют вид отдельных прямых, «сшитых» между собой при определенных значениях квантового числа K . Попытка описать эту функцию степенным рядом типа (2) требует приблизительно столько же варьируемых параметров a_i , сколько и самих значений функции $h(K)$. Если отсчитывать энергию от уровня с $K = 0$, то вместо $h_0(K)$ удобно ввести функцию

$$G(K) = \frac{\sqrt{1 + aK^2} - 1}{2a} \quad (9)$$

с J -зависящим параметром α :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 J(J+1) + \alpha_2 [J(J+1)]^2 + \dots$$

Впервые функция (9) получена в [9, 10] для молекулы воды и получила обобщение в [11, 12]. Основное отличие (9) от функций, рассмотренных в [9–12], заключается в том, что в (9) параметр $\alpha_0 > 1$, и это является отличительной чертой квазилинейных молекул.

Функции $h(K)$, полученные из (7) (штриховые кривые на рис. 1), могут быть описаны аналитическим выражением (см. [9–12])

$$h(K) = \gamma_1 G + \gamma_2 G^2 + \gamma_3 G^3 + \dots \quad (10)$$

В частности, для случая $\omega = 250 \text{ см}^{-1}$ (нижняя штриховая кривая на рис. 1) для описания первых 10 значений с точностью $\approx 1 \text{ см}^{-1}$ достаточно взять три варьируемых параметра γ_i в (10). При этом $\alpha = 4,6$ В случае полиномиального представления (2) для достижения той же точности требуется 10 параметров a_i , так как 9 параметров из (2) дают максимальное отклонение в восстановлении этой кривой $\approx 20 \text{ см}^{-1}$.

В. Молекулы с $\rho_e \approx \pi$. Делая замену $\pi = \rho_e + \gamma_e$ и разлагая, как и в предыдущем случае, последние слагаемые из (8) по величине $\gamma_e / L \ll 1$, получим в нулевом приближении

$$h_0(K) = h_0(K, L_0) = aK^2 + \omega(n+1/2) \sqrt{1 + a\mu K^2/2\omega^2} \quad (11)$$

В выражении (11) первое слагаемое описывает энергию вращения жесткого волчка

$$E_{\text{ж.в.}} = aK^2,$$

а второе слагаемое соответствует учету колебательно-вращательного взаимодействия в молекуле и может рассматриваться как поправка к $E_{\text{ж.в.}}$. Для широкого диапазона квантовых чисел K квадратный корень в (11) может быть разложен в ряд типа (2), причем для отношения постоянных a_i в этом ряде можно получить оценку

$$|a_{i+1}/a_i| = a\mu/4\omega^2, \quad i > 1.$$

Радиус сходимости R_k такого ряда можно определить из соотношения

$$R_k = \omega \sqrt{2/a\mu}.$$

Для молекул типа H_2X с частотами ω порядка 1000 см^{-1} $R_k \approx 80$, а отношение $|a_{i+1}/a_i| \approx 10^{-4}$. Очевидно, что для таких молекул слагаемые, описывающие колебательно-вращательное взаимодействие, могут быть вынесены в возмущение, причем ряды теории возмущений будут сходящимися.

С. Молекулы, для которых $\rho_e \approx L$. Эта группа молекул, очевидно, является промежуточной между двумя рассмотренными выше. К ней относятся такие нежесткие молекулы как H_2O , NH_2 , и т.д. Получить аналитическое решение для L из (7) при каких-либо разумных приближениях не удастся. Эти решения можно получить при различных значениях параметров ρ_e , ω , a и μ . На рис. 2 представлены вычисленные из (7) энергии $h(K)$ для различных значений ρ_e при частоте $\omega = 1500 \text{ см}^{-1}$.

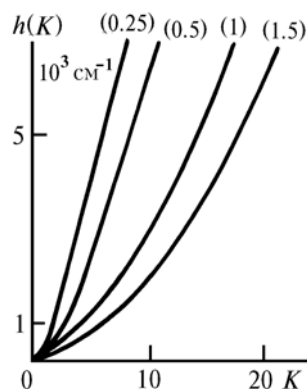


Рис. 2. Вычисленные из (7) зависимости вращательной энергии нежестких трехатомных молекул типа H_2X от квантового числа K (для гипотетического уровня $J = 0$ и $\omega = 1500 \text{ cm}^{-1}$). В скобках указано значение равновесного угла ρ_e

2. Производящие функции для эффективного вращательного гамильтониана H_r молекулы типа H_2X

Эффективный вращательный гамильтониан H_r молекулы типа асимметричного волчка может быть записан в общем виде [10]

$$H_r = F(\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z^2) + \{\chi(\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z^2), \mathbf{J}_{xy}^2\}. \quad (12)$$

Функции F и χ называются производящими функциями для диагональной и недиагональной (в базе вращательных волновых функций $|J, K\rangle$) частей гамильтониана H_r . Разложение этих функций в ряд Тейлора приводит к полиномиальному представлению (1) для H_r .

Вернемся к уравнению (4), в котором только координата ρ является динамической переменной. Квантовое число K входит в (4) как параметр. Функция $h(K)$ может рассматриваться как нулевое приближение F_0 к функции $F(K) = \langle J, K | F | J, K \rangle$. При некоторых формах потенциальной функции $V_0(\rho)$ и $K = 0$ уравнение (4) допускает аналитическое решение. Моделируя функцию $A(\rho)$ некоторой функцией $\tilde{A}(\rho)$, имеющей на интервале изменения ρ качественно то же поведение, что и $A(\rho)$, можно найти решение для $h(K)$ и при $K \neq 0$ [13, 14]. Главный вклад F_0 в функцию F определяется соотношением

$$F_0 = h(K) - h(K = 0) \quad (13)$$

описывающим вращательную структуру данного колебательного состояния. В частности, для $V_0(\rho) = \sum_{\kappa=0}^2 c_\kappa t h^\kappa \alpha(\rho - \rho_e)$ и $\tilde{A}(\rho) = \sum_{\kappa=0}^2 \tilde{a}_\kappa t h^\kappa \alpha(\rho - \rho_e)$ решение F_0 может быть записано в виде (если в формуле для h из 113J сделать замену $K^2 = \gamma_1 G + \gamma_2 G^2$)

$$F_0 = \frac{g_1 G + g_2 G^2 + g_3 G^3 + g_4 G^4}{1 + \beta_1 G + \beta_2 G^2}. \quad (14)$$

В (14) G определено формулой (9). Для малых значений параметра α и малых K функция G может быть разложена в ряд Тейлора

$$G(K) = K^2 + \chi K^4 + \dots \quad (15)$$

Радиус сходимости $R_k = \sqrt{1/\alpha}$ разложения (15) определяется из условия $\alpha K^2 = 1$ [9, 10]. Согласно качественному рассмотрению, проведенному в п. 1, можно предположить, что для квазилинейной молекулы типа CH_2 параметр α , по крайней мере для некоторых колебательных состояний, окажется достаточно большим и в функции (14) необходимо сделать замену $G \rightarrow \chi |K|$. Производящая функция F_0 примет вид

$$\tilde{F}_0 = \frac{\tilde{g}_1 |K| + \tilde{g}_2 K^2 + \dots}{1 + \tilde{\beta}_1 |K| + \dots} \quad (16)$$

3. Обработка экспериментальных данных радикала CH_2

Функции (14) и (16) были использованы нами для обработки частот вращательных и колебательно-вращательных переходов радикала CH_2 , приведенных в [1]. В качестве недиагональной части гамильтониана H_r использовалась в первом случае функция

$$\chi = \sum_{ij} b_{ij}^* N^{2i} \{G^j, N_x^2 - N_y^2\} \quad (17)$$

а во втором случае функция

$$\chi_W = \sum_{ij} b_{ij} N^{2i} \{N_z^{2j}, N_x^2 - N_y^2\}, \quad (18)$$

совпадающая с недиагональной частью разложения (1). Гамильтониан, использующий функции (14) и (17), назовем \mathbf{H}_G , а использующий функции (10) и (18) — \mathbf{H}_{LIN} . Функция $g_0(N)$, определяющая значение энергии молекулы при $K = 0$, в обоих случаях взята в виде ряда

$$g_0(N) = g_{00} + g_{10} N(N+1) + g_{20} [N(N+1)]^2 + \dots$$

Таблица 1

Сравнение качества обработок Σ (в см^{-2}) частот вращательных переходов радикала CH_2 , проведенных с различными представлениями H_r (L — число используемых параметров)

Форма H_r	L	Σ , см^{-2}
\mathbf{H}_W	8	190,0
\mathbf{H}_G	8	53,0
\mathbf{H}_{LIN}	8	0,2*
\mathbf{H}_W	15	2,0E-4
\mathbf{H}_G	15	4,0E-8
\mathbf{H}_{LIN}	15	3,0E-7

*Для функций $F_0 = \tilde{g}_2 K / J(1 + \beta_1 |K|)$.

Для основного состояния известно 19 частот вращательных переходов с $N \leq 7$ и $N_a \leq 4$ [6]. Качество обработки экспериментальных данных характеризуется величиной

$$\Sigma = \sum_i (v_i^{\text{obs}} - v_i^{\text{calc}})^2.$$

В табл. 1 представлены значения Σ , полученные при обработке этих частот с использованием различных представлений вращательного гамильтониана H_r .

На следующем этапе частоты вращательных переходов обрабатывались совместно с частотами колебательно-вращательных переходов полосы ν_2 (61 частота с $N \leq 10$ и $N_a \leq 1$) [6]. В совместной обработке $\Sigma \approx 10^{-4} \text{ см}^{-2}$ для моделей \mathbf{H}_G и \mathbf{H}_{LIN} . Полученные параметры гамильтонианов приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что значение параметра α_0 в G -функции гамильтониана \mathbf{H}_G около 0,3 для основного и $\alpha_0 \approx 2,2$ для состояния (010). Поэтому замена $G \rightarrow \chi|K|$, переводящая (14) в (15), является обоснованной. Для обоих рассматриваемых состояний уже при $K = 2$ величина $\alpha_0 K^2 > 1$. По значению параметра α_0 можно оценить радиус сходимости R_k , степенного разложения гамильтониана \mathbf{H}_r . Для основного колебательного состояния $R_k \approx 2$, а для состояния (010) $R_k < 1$.

4. Вычисление уровней энергии

С приведенными в табл. 2 параметрами были рассчитаны вращательные энергии основного колебательного состояния и состояния (010)- Вращательные уровни энергии приведены в табл. 3. Здесь же для сравнения приведены уровни энергии, полученные вариационными методами [6]. Хорошо видно, что модель гамильтониана \mathbf{H}_{LIN} дает уровни энергии, которые близки к тем, что получены в [6]. Это значит, что аналитическое решение, приводящее к производящей функции (16), близко к решению из [6]. Уровни энергии обнаруживают почти линейную зависимость от квантового числа K ($\equiv N_a$), что согласуется с качественным рассмотрением зависимости $h(K)$, проведенным выше.

Параметры гамильтонианов H_G и H_{LIN} , полученные из решения обратной спектроскопической задачи для молекулы CH_2^*

Параметр	Гамильтониан H_{LIN}		Гамильтониан H_G	
Состояние (000)				
α_0	—	—	0,2941188	0,17E-03
α_1	—	—	0,424887E-03	0,10E-04
α_2	—	—	0,9548E-06	0,14E-06
g_{10}	7,81711	0,11E-03	7,81725	0,75E-04
g_{20}	-0,352374E-03	0,34E-05	-0,367706E-03	0,15E-05
g_{30}	-0,37858E-06	0,26E-07	—	—
g_{01}	0,662592	0,31E-02	66,349656	0,12E-02
g_{11}	0,62055E-02	0,13E-03	0,2224565E-01	0,94E-04
g_{21}	-0,26517E-04	0,32E-05	—	—
g_{02}	69,549475	0,45E-02	—	—
g_{12}	0,164757E-01	0,15E-03	0,72139E-02	0,34E-03
g_{22}	0,8765E-05	0,40E-05	0,17027E-04	0,25E-05
β_{01}	0,110125	0,27E-04	-0,197639E-01	0,26E-04
β_{11}	0,32495E-04	0,14E-05	0,6178E-04	0,42E-05
u_{00}	0,31495	0,12E-02	0,356777	0,39E-02
u_{10}	—	—	-0,9668E-04	0,66E-06
u_{01}	-0,166589E-01	0,14E-02	-0,68597E-01	0,49E-02
u_{11}	-0,92383E-04	0,66E-06	—	—
u_{02}	0,5599E-03	0,19E-03	0,7144E-02	0,75E-03
Состояние (010)				
α_0	—	—	2,1707495	0,44E-03
α_1	—	—	0,673945E-02	0,38E-04
α_2	—	—	-0,13517E-03	0,11E-05
g_{00}	963,0973	0,11E-02	963,10127	0,11E-02
g_{10}	7,7283018	0,14E-03	7,727231	0,14E-03
g_{20}	-0,566482E-03	0,43E-05	-0,515128E-03	0,41E-05
g_{30}	0,9816E-07	0,27E-07	-0,35019E-06	0,26E-07
g_{01}	62,468	0,12E+01	214,065445	0,95E-02
g_{11}	0,50679	0,12E-01	0,2346553	0,75E-03
g_{21}	—	—	-0,109566E-02	0,15E-04
g_{02}	139,6274	0,28E+01	—	—
g_{12}	-0,98633	0,27E-01	—	—
β_{01}	0,312684	0,11E-01	—	—
β_{11}	-0,37323E-02	0,10E-03	—	—
u_{00}	0,70642	0,58E-02	0,94491	0,26E-02
u_{10}	0,8438E-03	0,15E-03	0,10199E-03	0,16E-04
u_{01}	-0,418743	0,63E-02	-0,872448	0,35E-02
u_{11}	-0,1021E-02	0,17E-03	-0,87734E-03	0,30E-04
u_{21}	—	—	0,12999E-04	0,18E-06
u_{02}	0,296466E-01	0,59E-03	—	—
u_{12}	0,8716E-04	0,17E-04	—	—

*Параметры $u_{i,j}$ имеют смысл параметров $b^*_{i,j}$ (из 17)) гамильтониана H_G и b_{ij} (из (18)) гамильтониана H_{LIN} . В третьем и пятом столбцах указаны стандартные отклонения параметров.

Колебательно-вращательные уровни энергии молекулы CH_2 , вычисленные различными методами

$N N_a N_c$			(0, 0, 0)			(0, 1, 0)		
Производящие функции								
			H_G	H_{LIN}	[6]	H_G	H_{LIN}	[6]
0	0	0				963.10	963.08	963.07
1	0	1	15,63	15,63	15,63	978,55	978,55	978,52
	1	1	78,32	78,31	78,33	1132,02	1132,02	1131,93
	1	0	79,52	79,51	79,52	1133,29	1133,28	1133,20
2	0	2	46,87	46,87	46,86	1009,45	1009,44	1009,42
	1	2	108,46	108,46	108,46	1161,94	1161,94	1161,88
	1	1	112,04	112,04	112,03	1165,75	1165,75	1165,66
	2	1	276,27	276,27	276,23	1426,29	1430,72	1430,82
	2	0	276,29	276,29	276,24	1426,29	1430,72	1430,82
3	0	3	93,67	93,67	93,64	1055,75	1055,75	1055,72
	1	3	153,64	153,64	153,64	1206,81	1206,81	1206,78
	1	2	160,79	160,78	160,77	1214,40	1214,40	1214,33
	2	2	323,45	323,44	323,41	1473,44	1477,87	1477,99
	2	1	323,53	323,53	323,49	1473,44	1477,87	1478,00
	3	1	562,42	566,85	566,97	1753,39	1807,42	1812,44
	3	0	562,42	566,85	566,97	1753,39	1807,42	1812,44
4	0	4	155,95	155,95	155,90	1117,42	1117,42	1117,40
	1	4	213,83	213,83	213,83	1266,61	1266,60	1266,61
	1	3	225,71	225,72	225,69	1279,22	1279,22	1279,17
	2	3	386,29	386,29	386,27	1536,24	1540,67	1540,84
	2	2	386,54	386,54	386,52	1536,26	1540,69	1540,88
	3	2	625,62	630,05	630,20	1818,06	1874,07	1875,73
	3	1	625,62	630,05	630,20	1818,07	1874,06	1875,73
	4	1	928,75	933,16	933,12	2104,26	2248,98	2275,75
	4	0	928,75	933,16	933,12	2104,25	2248,98	2257,75
5	0	5	233,61	233,62	233,55	1194,41	1194,40	1194,38
	1	5	289,00	289,00	289,00	1341,29	1341,29	1341,35
	1	4	306,76	306,76	306,73	1360,17	1360,17	1360,14
	2	4	464,77	464,77	464,76	1614,70	1619,12	1619,34
	2	3	465,34	465,34	465,34	1614,73	1619,16	1619,43
	3	3	704,56	708,98	709,19	1898,43	1953,58	1954,78
	3	2	704,56	708,99	709,19	1898,45	1953,58	1954,78
	4	2	1008,06	1012,48	1012,50	2191,45	2343,56	2337,27
	4	1	1008,06	1012,48	1012,50	2191,45	2343,56	2337,27
	5	1	1379,90	1362,72	1361,96	—	—	2755,38
	5	0	1379,90	1362,72	1361,96	—	—	2755,38
6	0	6	326,54	326,54	326,48	1286,64	1286,63	1286,62
	1	6	379,09	379,09	379,10	1430,87	1430,84	1430,96
	1	5	403,86	403,86	403,83	1457,17	1457,17	1457,18
	2	5	558,82	558,82	558,84	1708,80	1713,16	1713,45
	2	4	559,95	559,94	559,99	1708,87	1713,21	1713,62
	3	4	799,21	803,63	803,91	1994,44	2043,47	2049,53
	3	3	799,22	803,64	803,92	1994,52	2043,47	2049,55
	4	3	1103,13	1107,56	1107,69	2294,96	2403,42	2432,59
	4	2	1103,13	1107,56	1107,69	2294,60	2403,42	2432,59
	5	2	1475,12	1458,27	1457,63	—	—	2851,21
	5	1	1475,12	1458,27	1457,63	—	—	2851,21
	6	1	1926,62	1846,32	1844,24	—	—	3297,57
	6	0	1926,62	1846,32	1844,24	—	—	3297,57

1. Sears T.J., Bunker P.R., McKellar A.R.W., Evenson K.M., Jennings D.A., Brown J.M. // J. Chem Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5348–5362.
2. Sears T.J., Bunker P.R., McKellar A.R.W. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5363–5369.
3. Jensen P., Bunker P.R., Hoy A.R. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5370–5374.
4. Sears T.J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 7. P. 3711–3715.
5. Marshall M.D., McKellar A.R.W. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 7. P. 3716–3723.
6. Bunker P.R., Jensen P., Kraemer W.P., Beardsworth // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 7. P. 3724–3731.
7. Hougen J.T., Bunker P.R., Johns J.W.C. // J. Mol. Spectrosc. 1970. V. 34. № 1. P. 136–172.
8. Мигдал А. Б. Качественные методы квантовой теории. М.: Наука, 1975. 336 с.

9. Тютерев В.Г., Стариков В.И., Толмачев В.И. //Микроволновая спектроскопия и ее применения//М.: Совет по спектроскопии АН СССР. 1985. С. 157–183.
10. Тютерев В.Г., Стариков В.И., Толмачев В.И. //ДАН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 345–349.
11. Стариков В.И., Ташкун С.А., Тютерев В.Г. //Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 70. № 6. С. 1216–1222.
12. Starikov V.I., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. //J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. № 1. P. 130–147.
13. Стариков В.И., Толмачев В.И., Тютерев В.Г. //Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. № 2. С. 473–476.
14. Стариков В.И., Тютерев В.Г. //Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. № 1. С. 75–79.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
6 июня 1992 г.

V.I. Starikov, S.N. Mikhailenko. Use of Generating Functions in Calculations of Rovibrational Energies of the CH₂ Radical.

This paper presents a discussion of qualitative studies of the rotational energy of nonrigid molecules of H₂X type on the quantum number K , characterizing a projection of the angular momentum operator on the molecular linearization axis Z . A treatment of the frequencies of rotational and vibrational-rotational transitions of the CH₂ molecule is performed using generating functions for an effective rotational Hamiltonian. Rotational energies of the vibrational states (000) and (010) are reconstructed.